

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日      2003年  8月29日  
Date of Application:

出願番号      特願2003-307561

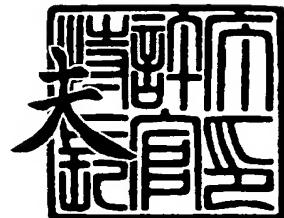
Application Number:  
[ST. 10/C] : [JP 2003-307561]

出願人      株式会社リコー  
Applicant(s):

2003年11月13日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康



**【書類名】** 特許願  
**【整理番号】** 0306445  
**【提出日】** 平成15年 8月29日  
**【あて先】** 特許庁長官殿  
**【国際特許分類】** H01L 29/786  
                          H01L 51/00

**【発明者】**  
 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
 【氏名】 勾坂 俊也

**【発明者】**  
 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
 【氏名】 佐々木 正臣

**【発明者】**  
 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
 【氏名】 鳥居 昌史

**【発明者】**  
 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
 【氏名】 河村 慎一

**【発明者】**  
 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
 【氏名】 岡田 崇

**【発明者】**  
 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
 【氏名】 秋山 善一

**【発明者】**  
 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
 【氏名】 中山 義宣

**【発明者】**  
 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
 【氏名】 近藤 均

**【発明者】**  
 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
 【氏名】 友野 英紀

**【特許出願人】**  
 【識別番号】 000006747  
 【氏名又は名称】 株式会社リコー  
 【代表者】 桜井 正光

**【代理人】**  
 【識別番号】 100074505  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 池浦 敏明

**【先の出願に基づく優先権主張】**  
 【出願番号】 特願2003- 35582  
 【出願日】 平成15年 2月13日

**【手数料の表示】**  
 【予納台帳番号】 009036  
 【納付金額】 21,000円

**【提出物件の目録】**  
 【物件名】 特許請求の範囲 1  
 【物件名】 明細書 1

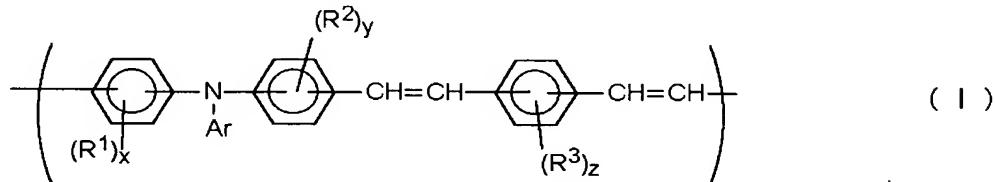
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 9909722

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項1】

下記一般式(I)で示される繰り返し単位を有する重合体を主成分とする有機半導体材料とこの有機半導体材料を通じて電流を流すための対をなす電極を設けてなる構造体と、第三の電極とからなることを特徴とする有機薄膜トランジスタ。

## 【化1】

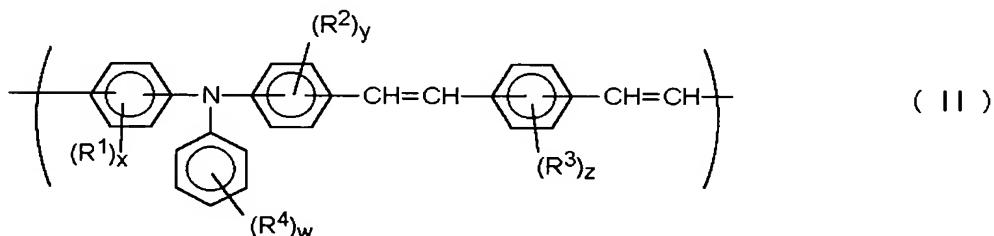


(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換で直鎖または分岐鎖の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ はそれぞれ独立に0～4の整数を表し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよく、 $A_r$ は置換または無置換の芳香族炭化水素基を表す。)

## 【請求項2】

下記一般式(II)で示される繰り返し単位を有する重合体を主成分とする有機半導体材料とこの有機半導体材料を通じて電流を流すための対をなす電極を設けてなる構造体と、第三の電極とからなることを特徴とする有機薄膜トランジスタ。

## 【化2】

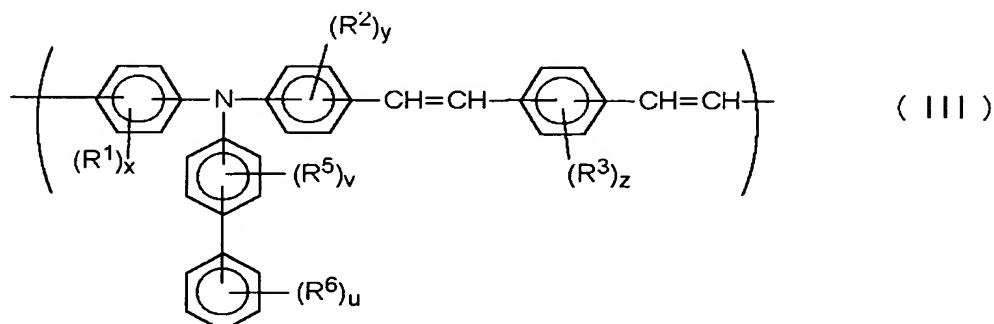


(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換で直鎖または分岐鎖の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 $w$ は0～5の整数を表し、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ はそれぞれ独立に0～4の整数を表し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよい。)

## 【請求項3】

下記一般式(III)で示される繰り返し単位を有する重合体を主成分とする有機半導体材料とこの有機半導体材料を通じて電流を流すための対をなす電極を設けてなる構造体と、第三の電極とからなることを特徴とする有機薄膜トランジスタ。

## 【化3】



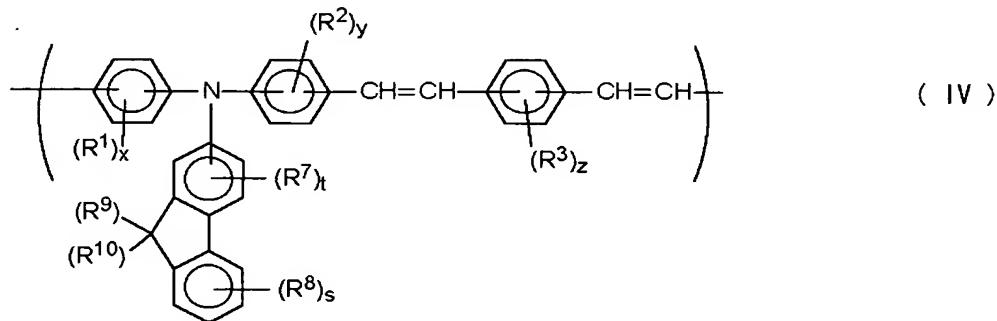
(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換で直鎖または分岐鎖の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から

選択される基を表し、 $u$ は0～5の整数を表し、 $v$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ はそれぞれ独立に0～4の整数を表し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよい。)

#### 【請求項4】

下記一般式(I V)で示される繰り返し単位を有する重合体を主成分とする有機半導体材料とこの有機半導体材料を通じて電流を流すための対をなす電極を設けてなる構造体と、第三の電極とからなることを特徴とする有機薄膜トランジスタ。

#### 【化4】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換で直鎖または分岐鎖の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 $t$ は0～3の整数を表し、 $s$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ はそれぞれ独立に0～4の整数を表し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよい。)

#### 【請求項5】

前記一般式(I)～(IV)において、 $R^1$ ～ $R^{10}$ の少なくとも一つが炭素数2～18の置換または無置換で直鎖または分岐鎖の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の有機薄膜トランジスタ。

#### 【請求項6】

前記第三の電極は、前記構造体に絶縁体を介して設けたことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の有機薄膜トランジスタ。

#### 【請求項7】

請求項1～6のいずれかに記載の有機薄膜トランジスタの製造方法であって、前記一般式(I)～(IV)のいずれかで示される繰り返し単位を有する重合体を主成分とする有機半導体材料の溶液を塗布した後、溶媒を乾燥させて有機半導体層を形成する工程を含むことを特徴とする有機薄膜トランジスタの製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】有機薄膜トランジスタおよびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機半導体層を有する有機薄膜トランジスタ（TFT）、及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

有機活性層を備えた薄膜トランジスタ（TFT）は、シリコンベースTFTの安価な代替品として近年大きな注目を集めている。有機材料を用いてデバイスを構成することにより、印刷法、スピンドルコート法、浸漬法などの湿式法によって簡単に薄膜や回路を形成することが可能となる。すなわちシリコンベースTFTの製造プロセスで必要とされるコストのかかる工程を経ることなくデバイスを製造することが可能であり、製造コストの大額なコストダウンや大面積化等が期待される。加えて有機材料ベースのデバイスの利点には機械的フレキシビリティー、軽量化という点も挙げられる。現状、有機材料はキャリアの移動度の観点からは無機半導体材料の性能には及ばないものの、幾つかの前述の利点により、有機半導体デバイスは大きな注目を集めている。

【0003】

有機TFTの構成とその動作について説明する。図1A（図1Aは本発明の有機薄膜トランジスタの構成例であるが、材料以外の構造に関する説明を、該図1Aを借りて説明する）は代表的な有機TFTの断面図である。図1A中の一対の電極（ソース電極およびドレイン電極）の間に電圧をかけると、有機半導体層を通じてソース電極とドレイン電極の間に電流が流れる。この際、絶縁層により有機半導体層と隔てられたゲート電極に電圧を印加すると、電界効果によって有機半導体層の電導度が変化し、したがってソース・ドレイン電極間に流れる電流を変調することができる。これは絶縁層に近接する有機半導体層内の蓄積層の幅がゲート電圧によって変化し、チャネル断面積が変化するためであると考えられている。

【0004】

このような有機TFTの半導体材料としては、例えば低分子材料ではペンタセン（Synth. Met., 51, 419, 1992）、フタロシアニン（Appl. Phys. Lett., 69, 3066, 1996.）、フラーレン（特開平8-228034号公報…特許文献1、Appl. Phys. Lett., 67, 121, 1995.）、アントラジチオフェン（特開平11-195790号公報…特許文献2）、チオフェンオリゴマー（特許第3145294号公報、Chem. Mater., 4, 457, 1998.）、ビスジチエノチオフェン（Appl. Phys. Lett., 71, 3871, 1997.）などが、また高分子材料ではポリチオフェン（Appl. Phys. Lett., 69, 4108, 1996.）、ポリチエニレンビニレン（Appl. Phys. Lett., 63, 1372, 1993.）などの幾つかの材料が提案されている。

【0005】

上記の材料は、TFTデバイス用の有機半導体として魅力的なキャリア移動度を有している。しかし、商用としての有機半導体を用いたTFTデバイスに適用するには、これらの材料を幾つかの点で改良することが求められている。

例えば、ペンタセンは約 $1 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ の移動度を有すると報告されている。しかし、ペンタセンは溶媒に難溶性であり、ペンタセンのフィルムを溶液から形成することは困難である。また、ペンタセンは、酸素を含有する雰囲気下では経時酸化する傾向があり、酸化に対して不安定である。同様にフタロシアニン、フラーレンなども溶媒への溶解性が低く、一般に真空蒸着法を用いて半導体層を作製せねばならず、製造工程の低コスト化、大面積化等の有機ベースのデバイスに特徴的な恩恵を享受することができない。加えて、これら材料には基板の変形によって膜の剥がれ、割れ等が生じる場合があるという問題もある。

## 【0006】

また、湿式塗工が可能であり、比較的高移動度を有する材料としてポリアルキルチオフェン系材料が注目されているが（Appl. Phys. Lett., 69, 4108, 1996.）、デバイスのオンオフ比が低いことや、酸化されやすく特性が経時変化してしまうという欠点を有する。

## 【0007】

以上のように、幾つかの材料がTFT用の有機半導体材料として提案されているものの、必要とされる全ての特性を満たした有機半導体材料は未だに得られていないのが現状である。好ましい有機半導体材料においては、良好なトランジスタ特性を示すことに加えて、良好なフィルムがウェットプロセスにより作製され得るような溶媒への溶解性を示し、加えて耐酸化性をはじめとする保存安定性が求められる。

## 【0008】

【特許文献1】特開平8-228034号公報

【特許文献2】特開平11-195790号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0009】

本発明はこれら問題を解決するためになされたもので、プロセッシビリティーが高く簡便な方法で素子を作製でき、キャリア移動度が高くオンオフ比の大きい良好なトランジスタ特性を示し、かつ経時変化しにくい安定な有機TFT、及びその製造方法を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

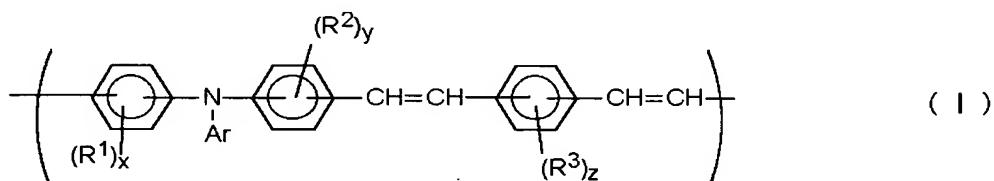
## 【0010】

本発明者らは上記目的を達成するため鋭意検討した結果、特定の構造を有する重合体を有機TFTの半導体層として用いることが上記目的に対して有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明によれば、以下の(1)～(7)が提供される。

(1) 下記一般式(I)で示される繰り返し単位を有する重合体を主成分とする有機半導体材料とこの有機半導体材料を通じて電流を流すための対をなす電極を設けてなる構造体と、第三の電極とからなることを特徴とする有機薄膜トランジスタ。

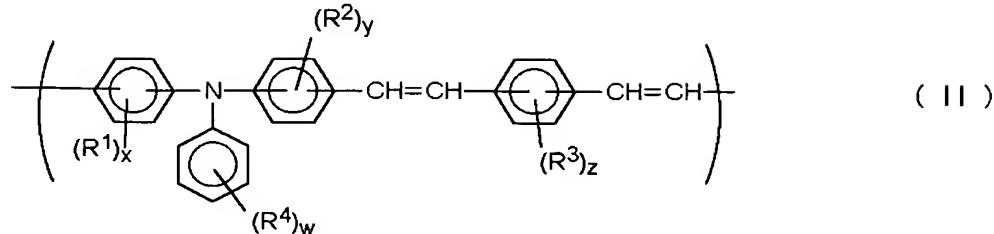
## 【化5】



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換で直鎖または分岐鎖の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、x、y、zはそれぞれ独立に0～4の整数を表し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよく、Arは置換または無置換の芳香族炭化水素基を表す。)

(2) 下記一般式(II)で示される繰り返し単位を有する重合体を主成分とする有機半導体材料とこの有機半導体材料を通じて電流を流すための対をなす電極を設けてなる構造体と、第三の電極とからなることを特徴とする有機薄膜トランジスタ。

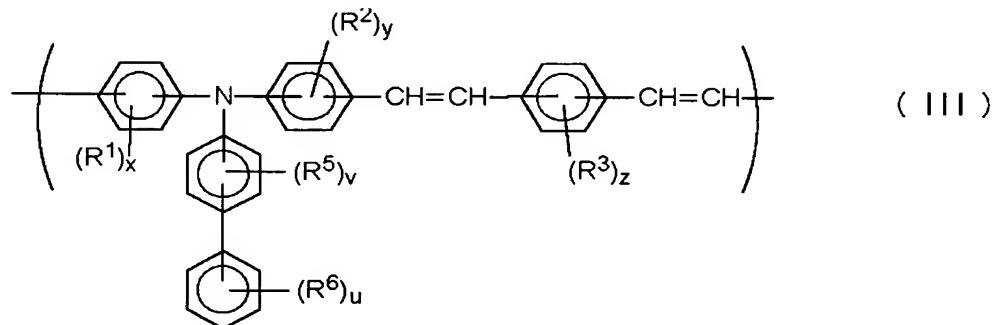
## 【化6】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換で直鎖または分岐鎖の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 $w$ は0～5の整数を表し、 $x$ 、 $y$ 、 $z$  はそれぞれ独立に0～4の整数を表し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよい。)

(3) 下記一般式 (III) で示される繰り返し単位を有する重合体を主成分とする有機半導体材料とこの有機半導体材料を通じて電流を流すための対をなす電極を設けてなる構造体と、第三の電極とからなることを特徴とする有機薄膜トランジスタ。

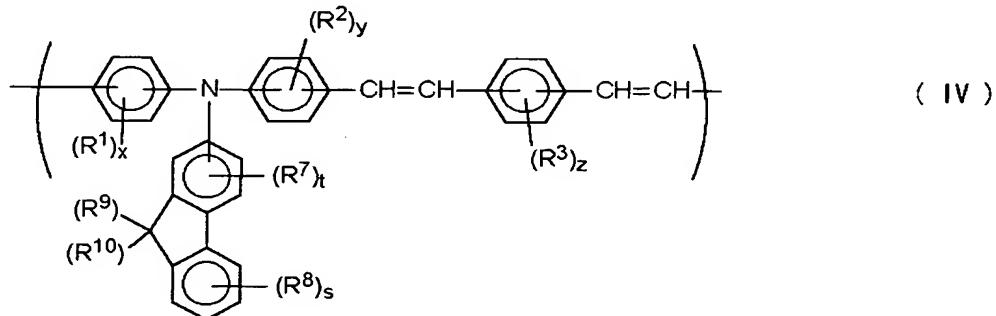
## 【化7】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換で直鎖または分岐鎖の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 $u$ は0～5の整数を表し、 $v$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $z$  はそれぞれ独立に0～4の整数を表し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよい。)

(4) 下記一般式 (IV) で示される繰り返し単位を有する重合体を主成分とする有機半導体材料とこの有機半導体材料を通じて電流を流すための対をなす電極を設けてなる構造体と、第三の電極とからなることを特徴とする有機薄膜トランジスタ。

## 【化8】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$  はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換で直鎖または分岐鎖の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 $t$ は0～3の整数を表し、 $s$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $z$  はそれぞれ独立に0～4の整数を表し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  が各々複数存在する場合に

は、同一でも別異でもよい。)

(5) 前記一般式(I)～(IV)において、R<sup>1</sup>～R<sup>10</sup>の少なくとも一つが炭素数2～18の置換または無置換で直鎖または分岐鎖の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基であることを特徴とする前記(1)～(4)のいずれかに記載の有機薄膜トランジスタ。

(6) 前記第三の電極は、前記構造体に絶縁体を介して設けたことを特徴とする前記(1)～(5)のいずれかに記載の有機薄膜トランジスタ。

(7) 前記(1)～(6)のいずれかに記載の有機薄膜トランジスタの製造方法であつて、前記一般式(I)～(IV)のいずれかで示される繰り返し単位を有する重合体を主成分とする有機半導体材料の溶液を塗布した後、溶媒を乾燥させて有機半導体層を形成する工程を含むことを特徴とする有機薄膜トランジスタの製造方法。

### 【発明の効果】

#### 【0011】

請求項1～4の構成によりコストパフォーマンスに優れ、かつ従来公知のポリチオフェン系材料と比較して、オンオフ比に優れた良好な特性を示す優れた有機薄膜トランジスタが提供される。

請求項5の構成により、従来公知のペントセン、フタロシアニン材料では不可能であつた溶媒への良好な溶解性が得られ、湿式成膜技術にて簡便に製造できるコストパフォーマンスに優れた有機薄膜トランジスタが提供される。

請求項6の構成により、湿式成膜技術にて簡便に製造できる為にコストパフォーマンスに優れ、かつ良好な特性を示す、優れた絶縁ゲート型の有機薄膜トランジスタの提供が可能となる。

請求項7の構成により、良好な特性を示す優れた有機薄膜トランジスタのコストパフォーマンスに優れた湿式製造方法が提供される。

### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0012】

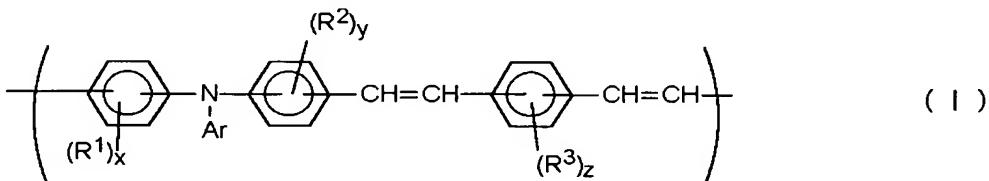
次に、本発明を添付の図面に沿って詳細に説明する。

図1A、B、C、Dは本発明に係る有機TFTの概略構造である。本発明に係る有機TFTの有機半導体層は、前記一般式(I)～(IV)のいずれかで示される繰り返し単位を有する重合体を主成分とする。デバイスには空間的に分離されたゲート電極、ソース電極、ドレイン電極が設けられており、ゲート電極と有機半導体層の間には絶縁層が設けられている。TFTデバイスはゲート電極への電圧の印加により、ソース電極とドレイン電極の間の有機半導体層内を流れる電流がコントロールされる。

#### 【0013】

即ち、本発明のデバイスにおいては、有機半導体層（以下、活性層とも記載する）は下記一般式(I)で示される繰り返し単位を有する重合体を主成分とする。

#### 【化9】



（式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換で直鎖または分岐鎖の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、x、y、zはそれぞれ独立に0～4の整数を表し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよく、Arは置換または無置換の芳香族炭化水素基を表す。）

#### 【0014】

本発明の有機半導体材料は、芳香環上に置換基を有していてもよい。溶解性の向上の觀

点からはアルキル基やアルコキシ基、アルキルチオ基などが挙げられる。これら置換基の炭素数が増加すれば溶解性はより向上するが、その反面キャリア移動度は低下してしまうため、溶解性が損なわれない範囲で所望の特性が得られるような置換基を選択することが好ましい。その場合の好適な置換基の例としては炭素数が1～25のアルキル基、アルコキシ基及びアルキルチオ基が挙げられる。更に好適には、炭素数が2～18のアルキル基、アルコキシ基及びアルキルチオ基が挙げられる。これら置換基は同一のものを複数導入してもよいし、異なるものを複数導入してもよい。また、これらのアルキル基、アルコキシ基及びアルキルチオ基はさらにハロゲン原子、シアノ基、フェニル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基または炭素数1～12の直鎖、分岐鎖もしくは環状のアルキル基やアルコキシ基、アルキルチオ基で置換されたフェニル基を含有していてもよい。

#### 【0015】

アルキル基として具体的には、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、i-ブロピル基、t-ブチル基、s-ブチル基、n-ブチル基、i-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、3,7-ジメチルオクチル基、2-エチルヘキシル基、トリフルオロメチル基、2-シアノエチル基、ベンジル基、4-クロロベンジル基、4-メチルベンジル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を一例として挙げることができ、アルコキシ基、アルキルチオ基としては上記アルキル基の結合位に酸素原子または硫黄原子を挿入してアルコキシ基、アルキルチオ基としたものが一例として挙げられる。

#### 【0016】

上記重合体は、アルキル基やアルコキシ基、アルキルチオ基の存在により、溶媒への溶解性がさらに向上する。これらの材質において溶解性を向上させることは、フィルムの湿式成膜過程の製造許容範囲が大きくなることから重要である。例えば塗工溶媒の選択肢の拡大、溶液調製時の温度範囲の拡大、溶媒の乾燥時の温度及び圧力範囲の拡大となり、これらプロセッシビリティーの高さにより、結果的に高純度で均一性の高い高品質な薄膜が得られる可能性が高くなる。

#### 【0017】

前記一般式における置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基としては単環基、多環基（縮合多環基、非縮合多環基）の何れでもよく、一例として以下のものを挙げができる。例えばフェニル基、ナフチル基、ピレニル基、フルオレニル基、アズレニル基、アントリル基、トリフェニレニル基、クリセニル基、ビフェニル基、ターフェニル基などが挙げられる。

#### 【0018】

また、これら芳香族炭化水素基は以下に示す置換基を有していてもよい。

(1) ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基。

(2) 炭素数1～25の無置換もしくは置換のアルキル基、アルコキシ基。

(3) アリールオキシ基。（アリール基としてフェニル基、ナフチル基を有するアリールオキシ基が挙げられる。これは、炭素数1～25の無置換もしくは置換のアルキル基、炭素数1～25の無置換もしくは置換のアルコキシ基、又はハロゲン原子を置換基として含有してもよい。具体的には、フェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、4-メチルフェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基、4-クロロフェノキシ基、6-メチル-2-ナフチルオキシ基等が挙げられる。）

(4) アルキルチオ基又はアリールチオ基。（アルキルチオ基又はアリールチオ基としては、具体的にはメチルチオ基、エチルチオ基、フェニルチオ基、p-メチルフェニルチオ基等が挙げられる。）

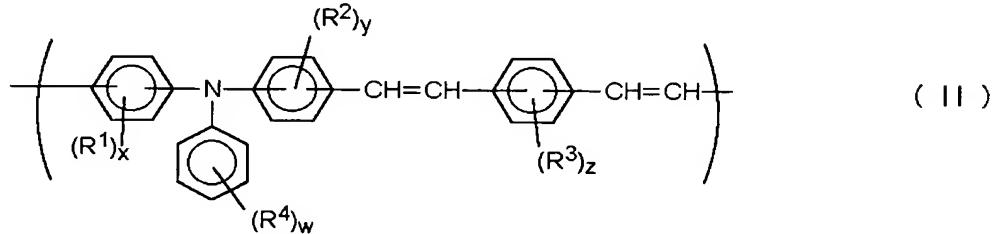
(5) アルキル置換アミノ基。（具体的には、ジエチルアミノ基、N-メチル-N-フェニルアミノ基、N,N-ジフェニルアミノ基、N,N-ジ(p-トリル)アミノ基、ジベンジルアミノ基、ペリジノ基、モルホリノ基、ユロリジル基等が挙げられる。）

(6) アシリル基。（アシリル基としては、具体的にはアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、マロニル基、ベンゾイル基等が挙げられる。）

## 【0019】

上記一般式(I)に示される繰り返し単位を有する重合体のうち、より好ましい第一の態様は下記一般式(II)で示される繰り返し単位を有する重合体である。

## 【化10】

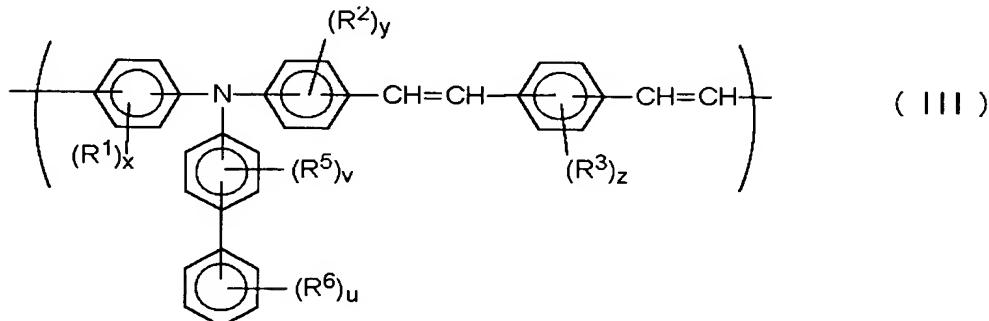


(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換で直鎖または分岐鎖の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 $w$ は0～5の整数を表し、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ はそれぞれ独立に0～4の整数を表し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよい。)

## 【0020】

また、上記一般式(I)に示される繰り返し単位を有する重合体のうち、より好ましい第二の態様は下記一般式(III)で示される繰り返し単位を有する重合体である。

## 【化11】

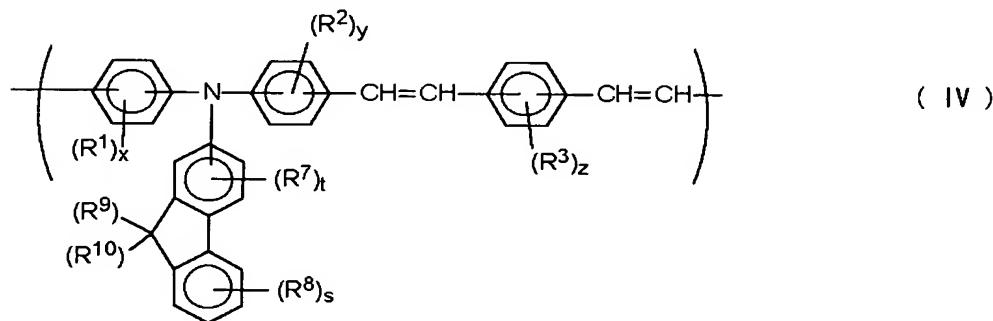


(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換で直鎖または分岐鎖の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 $u$ は0～5の整数を表し、 $v$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ はそれぞれ独立に0～4の整数を表し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよい。)

## 【0021】

さらに、上記一般式(I)に示される繰り返し単位を有する重合体のうち、より好ましい第三の態様は下記一般式(IV)で示される繰り返し単位を有する重合体である。

## 【化12】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$  はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換で直鎖または分岐鎖の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアル

キルチオ基から選択される基を表し、tは0～3の整数を表し、s、x、y、zはそれぞれ独立に0～4の整数を表し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよい。)

#### 【0022】

上記一般式に示される繰り返し単位を有する重合体の製造方法は、例えばアルデヒドとホスホネートを用いたWittig-Horner反応、アルデヒドとホスホニウム塩を用いたWittig反応、ビニル置換体とハロゲン化物を用いたHeck反応、アミンとハロゲン化物を用いたUllmann反応などを用いることができ、公知の方法により製造可能である。

#### 【0023】

上記一般式に示される重合体の好ましい分子量はポリスチレン換算数平均分子量で1000～1000000であり、より好ましくは2000～500000である。分子量が小さすぎる場合にはクラックの発生等成膜性が悪化し実用性に乏しくなる。また分子量が大きすぎる場合には、一般的の有機溶媒への溶解性が悪くなり、溶液の粘度が高くなつて塗工が困難になり、やはり実用性上問題になる。

#### 【0024】

本発明の半導体材料は種々の一般的有機溶媒、例えばジクロロメタン、テトラヒドロフラン、クロロホルム、トルエン、ジクロロベンゼン及びキシレン等に対し、良好な溶解性を示す。従つて本発明の高分子材料を溶解できる適当な溶媒により適当な濃度の溶液を作製し、これを用いて湿式成膜法により半導体薄膜を作製することができる。

#### 【0025】

有機半導体層を形成するための湿式成膜法としては、スピンドルコート法、ディッピング法、ブレード塗工法、スプレー塗工法、キャスト法、インクジェット法、印刷法等の公知の湿式成膜技術によって薄膜化することができる。これら各種成膜法に対し、上記記載の溶媒種から適切な溶媒が選択される。

#### 【0026】

本発明に係る有機半導体材料は、固体もしくは溶液の状態では、空气中でも実質的に酸化されることはない。

#### 【0027】

本発明の有機TFTにおいて、上記重合体にて形成される有機半導体材層は、図1A～Dに示す様にいずれの構造においても有機半導体層はソース電極およびドレイン電極に挟まれるようになっている。有機半導体層の厚みは、均一なフィルム（即ち、材質のキャリア輸送特性に悪影響を及ぼすギャップやホールがない薄膜）が形成されるような厚みに選択される。有機半導体層の厚みは、約200nm～約5nmが好ましく、特に約100nm～約5nmが好適である。

#### 【0028】

本発明の有機TFTは、通常、ガラス、シリコン、プラスチックよりなる基板に形成される。デバイスにフレキシビリティー、軽量、安価等の特性が所望される場合、通常はプラスチック基板が用いられる。また、図1A、Bに示すトランジスタ構造の場合には、導電性の基板を用いることにより、ゲート電極を兼ねる事が可能である。

#### 【0029】

また絶縁層はゲート電極及び半導体層の間に配置される。好適な絶縁材は当業者には周知である。例えば、酸化シリコン、窒化シリコン、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸化チタン等の無機系材料や、またはフレキシビリティー、軽量、安価なデバイスが所望される場合にはポリイミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルフェノール、ポリエステル、ポリエチレン、ポリフェニレンスルファイト、ポリパラキシリレン、ポリアクリロニトリル、シアノエチルフルラン等はじめとする高分子化合物や、各種絶縁性LBB膜等の種々の有機系材料が挙げられ、これらの材料を2つ以上合わせて用いてもよい。特に材料は限定しないが、中でも誘電率が高く、導電率が低いものが好ましい。

#### 【0030】

これら絶縁層の作製法としては特に制限はなく、たとえばCVD法、プラズマCVD法、プラズマ重合法、蒸着法、スピニコーティング法、ディップリング法、印刷法、インクジェット法、およびLB法などが挙げられ、いずれも使用可能である。また、シリコンをゲート電極と基板を兼ねて用いる場合にはシリコンの熱酸化により得られる酸化シリコンが好適である。

### 【0031】

本発明のデバイスは、3つの空間的に分離された電極（ソース、ドレイン、ゲート電極）を有する。ゲート電極は、絶縁層と接触している。各電極は周知の従来技術を用いて基板上に形成される。

ソース電極、ドレイン電極、ゲート電極の材質としては、導電性材料であれば特に限定されず、白金、金、銀、ニッケル、クロム、銅、鉄、錫、アンチモン、鉛、タンタル、インジウム、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム、およびこれらの合金や、インジウム・錫酸化物等の導電性金属酸化物、あるいはドーピング等で導電率を向上させた無機および有機半導体、たとえばシリコン単結晶、ポリシリコン、アモルファスシリコン、ゲルマニウム、グラファイト、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン、ポリチエニレンビニレン、ポリパラフェニレンビニレン等が挙げられる。ソース電極およびドレイン電極は、上記導電性物質の中でも半導体層との接触面においてオーム接続されるものが好ましい。

### 【実施例】

#### 【0032】

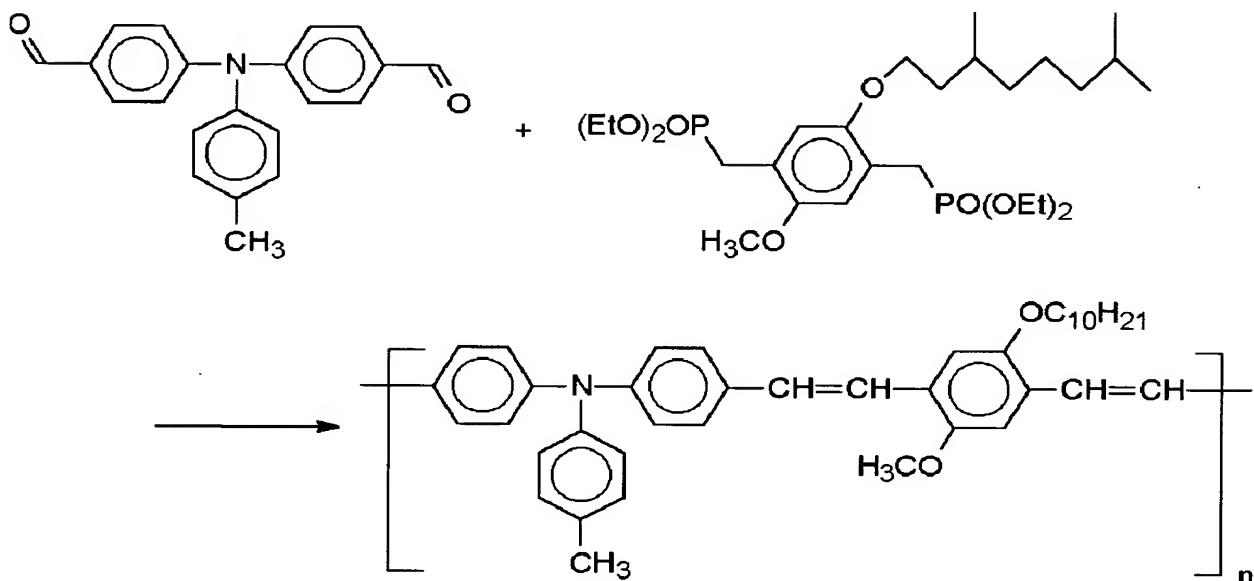
以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

#### 【0033】

先ず本発明における有機半導体材料の製造例を示す。

合成例1（重合体1の合成）

#### 【化13】



…重合体1

#### 【0034】

100m1四つ口フラスコに、上記のジアルデヒド0.852g (2.70mmol) 及びジホスホネート1.525g (2.70mmol)を入れ、窒素置換してテトラヒドロフラン75m1を加えた。この溶液にカリウムt-ブトキシドの1.0mol·dm<sup>-3</sup> テトラヒドロフラン溶液6.75m1 (6.75mmol) を滴下し室温で2時間攪拌した後、ベンジルホスホン酸ジエチル及びベンズアルデヒドを順次加え、さらに2時間攪

拌した。酢酸およそ1mlを加えて反応を終了し、溶液を水洗した。溶媒を減圧留去した後テトラヒドロフラン及びメタノールを用いて再沈澱による精製を行ない、重合体1.07gを得た。収率73%。

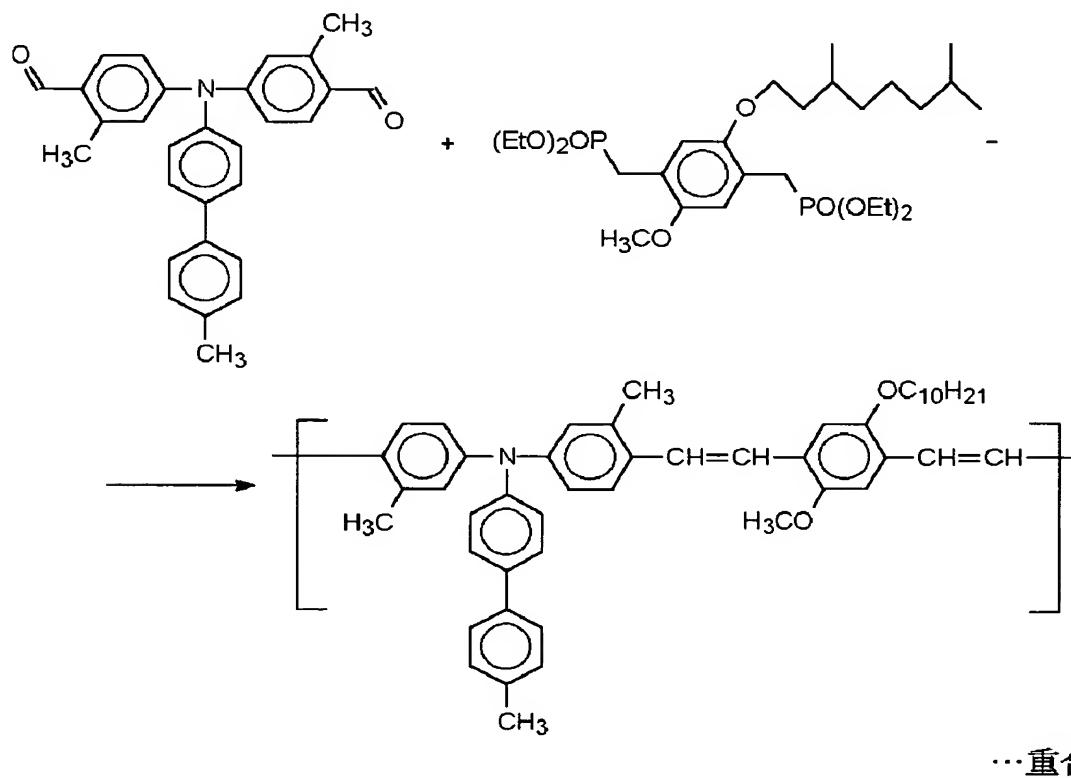
元素分析値（計算値）；C：84.25%（84.02%），H：8.20%（7.93%），N：2.33%（2.45%）。

示差走査熱量測定から求めたガラス転移温度は117℃であった。GPCにより測定したポリスチレン換算の数平均分子量は8500、重量平均分子量は20000であった。

### 【0035】

合成例2（重合体2の合成）

#### 【化14】



### 【0036】

合成例1と同様の操作を行ない、上記ジアルデヒド419.5mg（1.00mmol）及びジホスホネート564.5mg（1.00mmol）から重合体518.3mgを得た。収率62%。

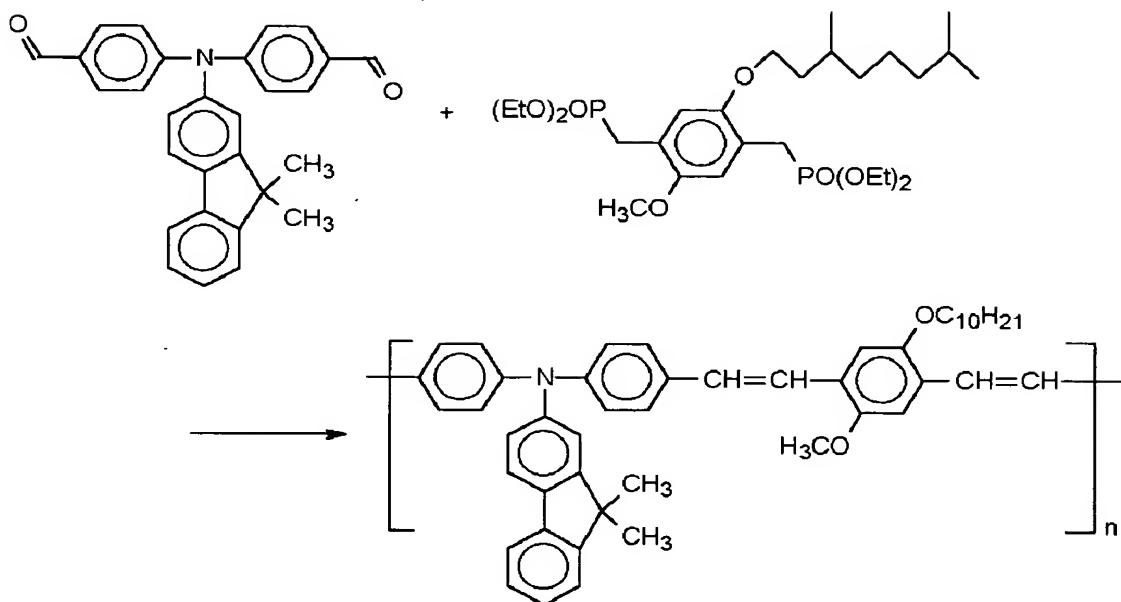
元素分析値（計算値）；C：85.18%（85.55%），H：8.03%（7.63%），N：2.10%（2.08%）。

示差走査熱量測定から求めたガラス転移温度は133℃であった。GPCにより測定したポリスチレン換算の数平均分子量は39200、重量平均分子量は116000であった。

### 【0037】

合成例3（重合体3の合成）

## 【化15】



## 【0038】

合成例1と同様の操作を行ない、上記ジアルデヒド1.00g(2.40mmol)及びジホスホネート1.35g(2.40mmol)から重合体1.32gを得た。収率82%。

元素分析値(計算値)；C:85.33%(85.55%)，H:7.86%(7.63%)，N:2.30%(2.08%)。

示差走査熱量測定から求めたガラス転移温度は152℃であった。GPCにより測定したポリスチレン換算の数平均分子量は44400、重量平均分子量は118000であった。

## 【0039】

## 実施例1

A1電極が蒸着されたPET基板上に、合成例1に記載したプロセスによって製造された有機半導体材料の10wt%のテトラヒドロフラン溶液をブレード塗工し、膜厚およそ10μmの薄膜を形成した。この半導体フィルム上にさらに金電極を蒸着し、サンドイッチセルを作製した。このセルを用いて、タイムオブフライト法により有機半導体材料のキャリア移動度を測定したところ、 $4.1 \times 10^5 \text{ V/cm}$ の電界強度において $6.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の高いキャリア移動度が観測され、優れた性能を有することが示された。

## 【0040】

## 実施例2

合成例2に記載したプロセスによって製造された有機半導体材料を用いた以外は実施例1と同様の方法によりサンドイッチセルを作製した。このセルを用いて、タイムオブフライト法により有機半導体材料のキャリア移動度を評価したところ、 $2.9 \times 10^5 \text{ V/cm}$ の電界強度において $1.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の高いキャリア移動度が観測され、優れた性能を有することが示された。

## 【0041】

## 実施例3

合成例3に記載したプロセスによって製造された有機半導体材料を用いた以外は実施例

1と同様の方法によりサンドイッチセルを作製した。このセルを用いて、タイムオブフライト法により有機半導体材料のキャリア移動度を評価したところ、 $2.4 \times 10^5 \text{ V/c m}$ の電界強度において $1.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の高いキャリア移動度が観測され、優れた性能を有することが示された。

### 【0042】

#### 実施例4

合成例1に記載したプロセスによって製造された有機半導体材料を用いて図1Aに示される構造の薄膜デバイスを作製した。p-ドープされてゲートとして作用するシリコン基板表面を熱酸化してSiO<sub>2</sub>の絶縁層を50nm形成した後、酸化膜を片面だけ除去し、除去した面にAlを蒸着してゲート電極とした。次に該SiO<sub>2</sub>の絶縁層上にチャネル長40μm、チャネル幅10mmとなるようにソース・ドレイン電極のAu/Cr膜を蒸着した。引き続き実施例1にて製造した重合体の約1.0wt%のトルエン溶液をスピンドルにて乾燥することにより有機半導体層を作製した。

このようにして作製した有機TFTのトランジスタ特性を図2に示す。図から明らかなように、作製したデバイスは良好なトランジスタ特性を示した。

また、以下の式を用いて有機半導体の電界効果移動度を算出した。

$$I_{ds} = \mu C_{in} W (V_g - V_{th})^2 / 2L$$

ただし、C<sub>in</sub>はゲート絶縁膜の単位面積あたりのキャパシタンス、Wはチャネル幅、Lはチャネル長、V<sub>g</sub>はゲート電圧、I<sub>ds</sub>はソースドレイン電流、μは移動度、V<sub>th</sub>はチャネルが形成し始めるゲートのしきい値電圧である。作製したTFTの移動度はおよそ $3.5 \times 10^{-5} (\text{cm}^2 / \text{V sec})$ であった。またオンオフ比(V<sub>g</sub>=-20VでV<sub>ds</sub>=-20Vの場合に観測されたI<sub>ds</sub>とV<sub>g</sub>=0VでV<sub>ds</sub>=-20Vの場合に観測されたI<sub>ds</sub>の比)は $5 \times 10^3$ 以上であった。以上のように、作製した有機TFTは優れた特性を示した。

### 【0043】

#### 実施例5

合成例1に記載したプロセスによって調製された有機半導体材料を用いて図1Bに示される構造の薄膜デバイスを作製した。p-ドープされてゲートとして作用するシリコン基板表面を熱酸化してSiO<sub>2</sub>の絶縁層を50nm形成した後、酸化膜を片面だけ除去し、除去した面にAlを蒸着してゲート電極とした。次に該SiO<sub>2</sub>の絶縁層上に合成例1にて製造した重合体の約1.0wt%のトルエン溶液をスピンドルにて乾燥することにより、膜厚約20nmの有機半導体層を作製した。乾燥した後、有機半導体層上にチャネル長40μm、チャネル幅10mmのソース・ドレイン電極のAuを蒸着した。

このようにして作製した有機TFTのトランジスタ特性を図3に示す。図から明らかなように、作製したデバイスは良好なトランジスタ特性を示した。

また、作製したTFTの移動度はおよそ $3.2 \times 10^{-5} (\text{cm}^2 / \text{V sec})$ であり、オンオフ比は $5 \times 10^3$ 以上であった。以上のように、作製した有機TFTは優れた特性を示した。

### 【0044】

#### 実施例6

合成例2に記載したプロセスによって製造された有機半導体材料を用いた以外は、実施例4記載の方法に従って図1Aに示される構造の薄膜デバイスを作製した。作製した有機TFTは、実施例4同様の優れたトランジスタ特性を示した。

### 【0045】

#### 実施例7

合成例2に記載したプロセスによって製造された有機半導体材料を用いた以外は、実施例5記載の方法に従って図1Bに示される構造の薄膜デバイスを作製した。作製した有機TFTは、実施例5同様の優れたトランジスタ特性を示した。

### 【0046】

#### 実施例8

合成例3に記載したプロセスによって製造された有機半導体材料を用いた以外は、実施例4記載の方法に従って図1Aに示される構造の薄膜デバイスを作製した。作製した有機TFTは、実施例4同様の優れたトランジスタ特性を示した。

### 【0047】

#### 実施例9

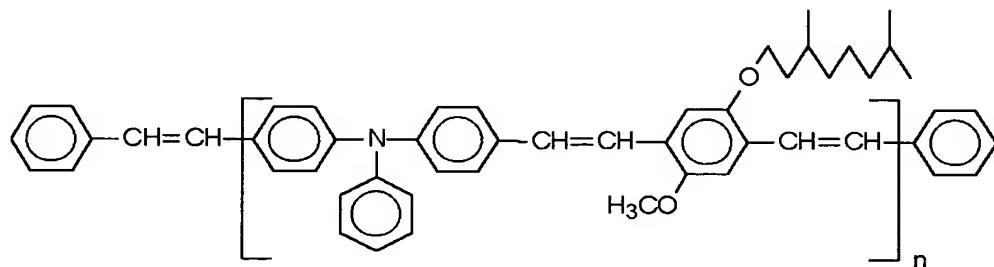
合成例3に記載したプロセスによって製造された有機半導体材料を用いた以外は、実施例5記載の方法に従って図1Bに示される構造の薄膜デバイスを作製した。作製した有機TFTは、実施例5同様の優れたトランジスタ特性を示した。

### 【0048】

#### 実施例10

合成例1と同様の操作により製造した、下記構造式で示される重合体（数平均分子量47900、重量平均分子量152700、ガラス転移温度132°C）からなる有機半導体材料

### 【化16】



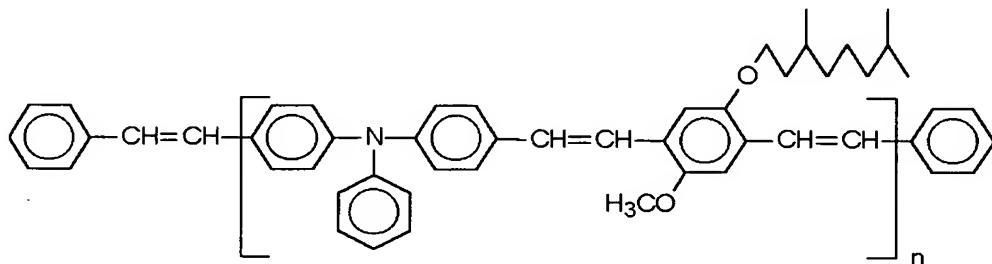
を用いて、実施例5に記載のプロセスに従って図1Bに示される構造のデバイスを作製した。作製したデバイスは、移動度 $4.5 \times 10^{-5}$  (cm<sup>2</sup>/V sec)、オンオフ比 $2 \times 10^3$ 以上の優れた特性を示した。

### 【0049】

#### 実施例11

合成例1と同様の操作により製造した、下記構造式で示される重合体（数平均分子量13200、重量平均分子量32500、ガラス転移温度122°C）からなる有機半導体材料

### 【化17】



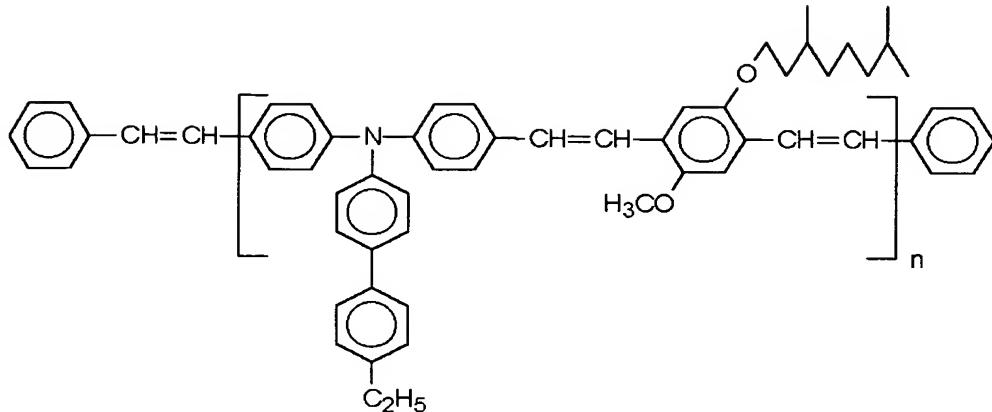
を用いて、実施例5に記載のプロセスに従って図1Bに示される構造のデバイスを作製した。作製したデバイスは、移動度 $6.5 \times 10^{-5}$  (cm<sup>2</sup>/V sec)、オンオフ比 $3.5 \times 10^3$ 以上の優れた特性を示した。

### 【0050】

#### 実施例12

合成例1と同様の操作により製造した、下記構造式で示される重合体（数平均分子量2700、重量平均分子量51900）からなる有機半導体材料

## 【化18】



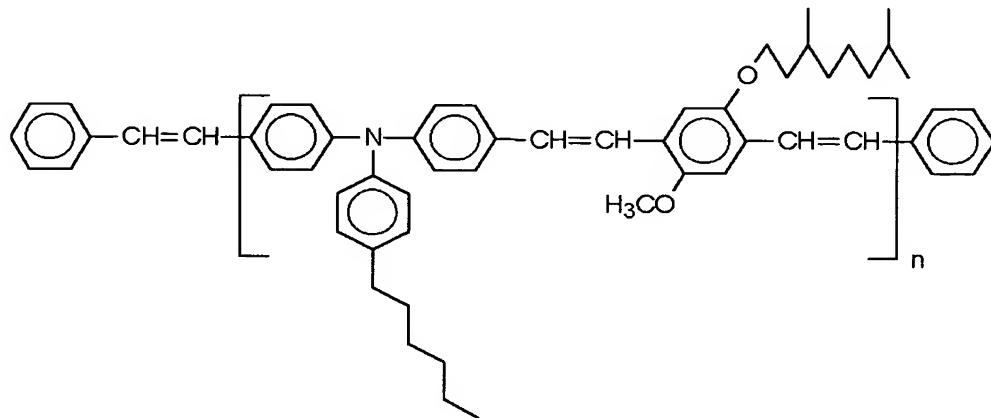
を用いて、実施例5に記載のプロセスに従って図1Bに示される構造のデバイスを作製した。作製したデバイスは、移動度 $1.3 \times 10^{-4}$  ( $\text{cm}^2/\text{V sec}$ )、オンオフ比 $1.5 \times 10^4$ 以上の優れた特性を示した。

## 【0051】

## 実施例13

合成例1と同様の操作により製造した、下記構造式で示される重合体（数平均分子量36700、重量平均分子量150000、ガラス転移温度96°C）からなる有機半導体材料

## 【化19】



を用いて、実施例5に記載のプロセスに従って図1Bに示される構造のデバイスを作製した。作製したデバイスは、移動度 $5 \times 10^{-4}$  ( $\text{cm}^2/\text{V sec}$ )、オンオフ比 $1 \times 10^4$ 以上の優れた特性を示した。

## 【0052】

## 比較例1

有機半導体層としてポリ-3-ヘキシリチオフェンを用いた以外は実施例5と同様の方法により、図1Bに示される構造の薄膜デバイスを作製した。このようにして作製した有機TFTのトランジスタ特性を図4に示す。作製した有機TFTにおける移動度は $7.76 \times 10^{-5}$  ( $\text{cm}^2/\text{V sec}$ )と比較的高かったが、オフ電流 ( $V_g = 0 \text{ V}$  の場合の  $I_{ds}$ ) が大きい為に、オンオフ比は10程度であった。

## 【0053】

図2及び図3と、図4を対比すると、何れもトランジスタ動作をしているものの、図4では  $V_g = 0 \text{ V}$  における  $I_{ds}$  が大きいためにオンオフ比が非常に悪いのに対して、図2及び図3では  $V_g = 0 \text{ V}$  における  $I_{ds}$  はほぼ0であり、オンオフ比が非常に優れている

のが明瞭である。

【図面の簡単な説明】

【0054】

【図1】本発明の有機薄膜トランジスタの4種類の構成例の模式図である。

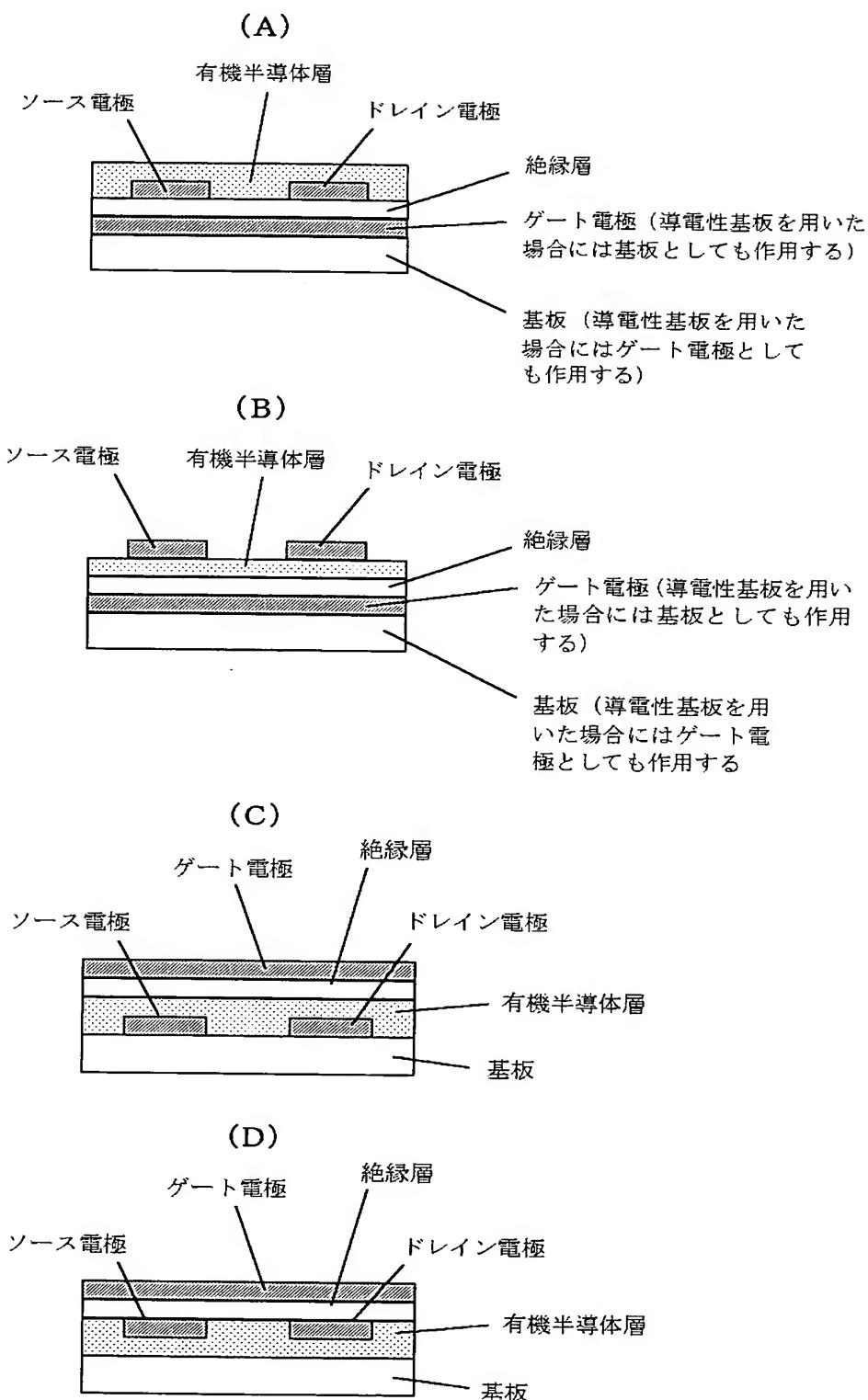
【図2】実施例4で作製された有機薄膜トランジスタのトランジスタ特性を示すグラフである。

【図3】実施例5で作製された有機薄膜トランジスタのトランジスタ特性を示すグラフである。

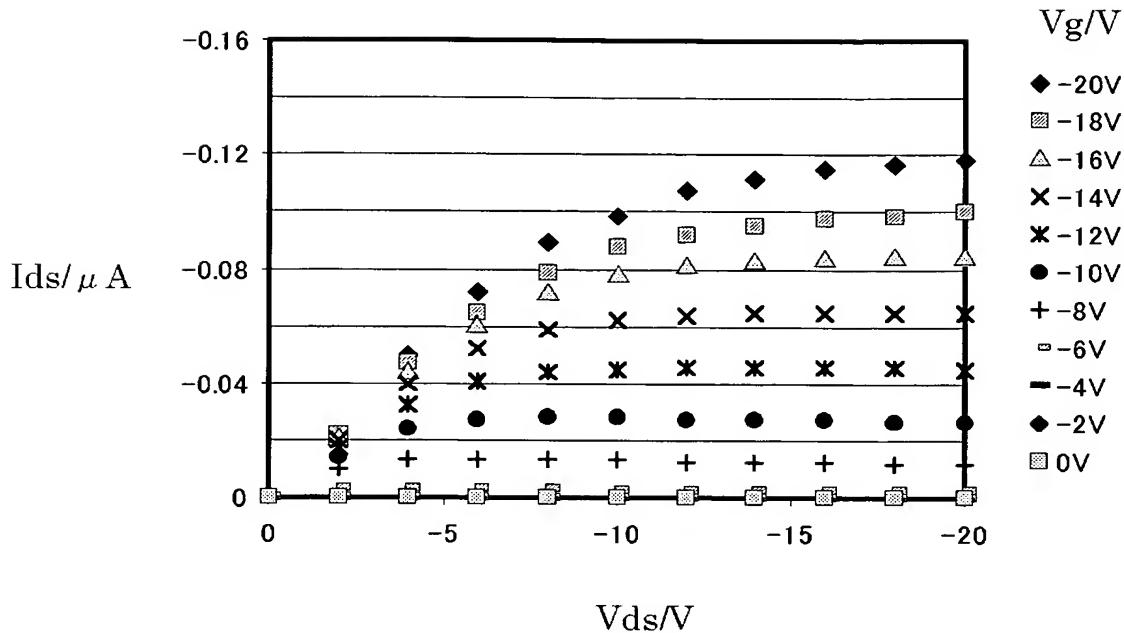
【図4】比較例1で作製された有機薄膜トランジスタのトランジスタ特性を示すグラフである。

## 【書類名】 図面

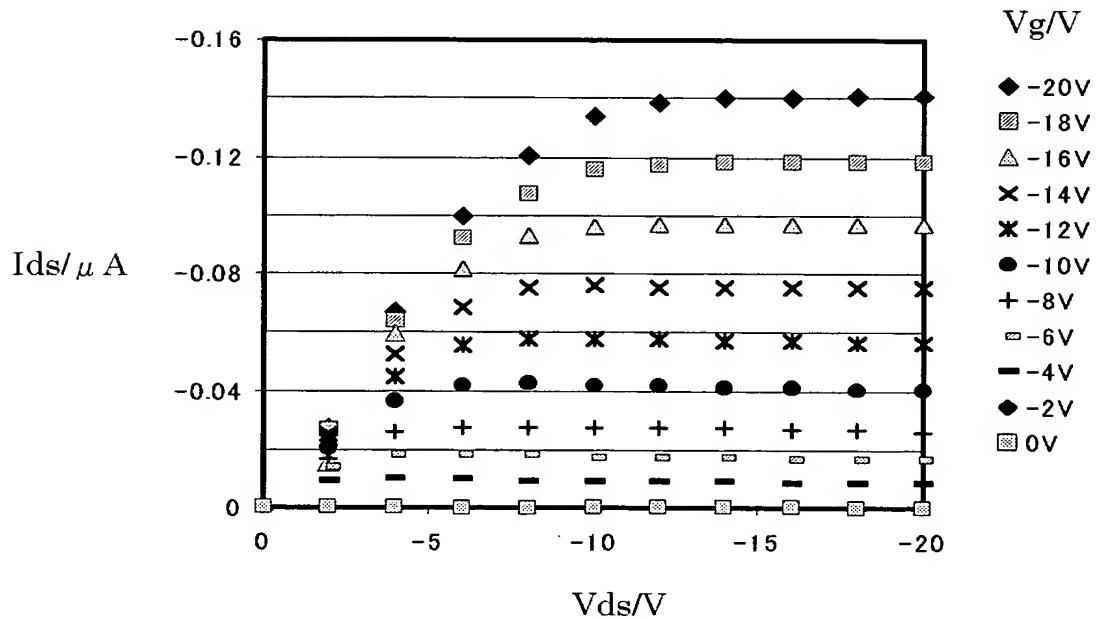
【図1】



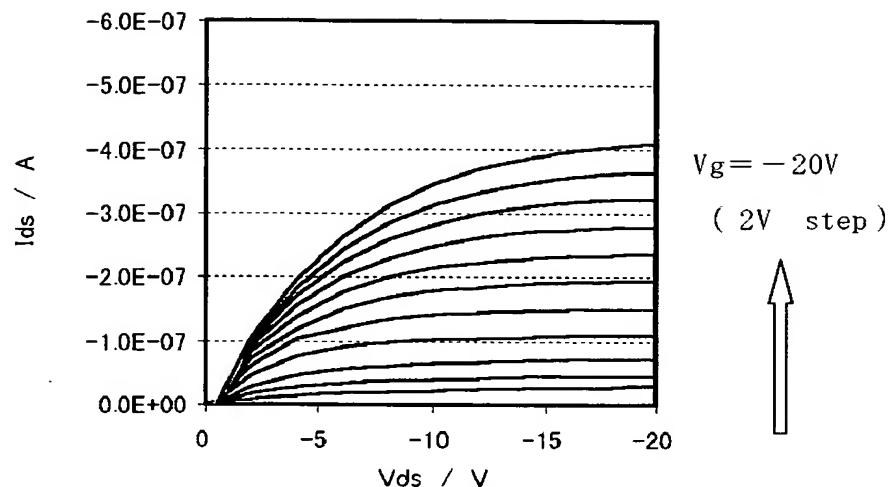
【図2】



【図3】



【図4】



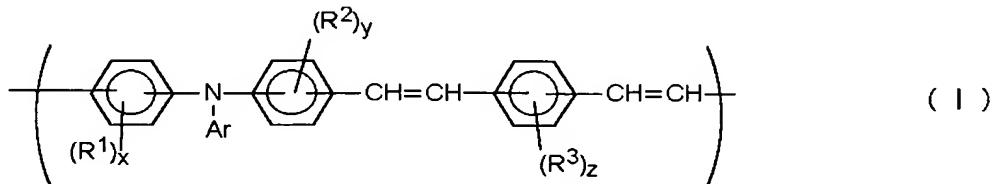
【書類名】要約書

【要約】

【課題】 キャリア移動度が高く、オンオフ比も大きく、トランジスタ特性に優れ、かつ経持変化しにくく安定で、しかもプロセッシビリティーが高く、簡便な方法で作製できる有機薄膜トランジスタ、及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 下記一般式（I）で示される繰り返し単位を有する重合体を主成分とする有機半導体材料とこの有機半導体材料を通じて電流を流すための対をなす電極を設けてなる構造体と、第三の電極とからなることを特徴とする有機薄膜トランジスタ。

【化1】



（式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換で直鎖または分岐鎖の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、x、y、zはそれぞれ独立に0～4の整数を表し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよく、Arは置換または無置換の芳香族炭化水素基を表す。）

【選択図】

図1A

特願 2003-307561

出願人履歴情報

識別番号 [000006747]

1. 変更年月日 2002年 5月17日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都大田区中馬込1丁目3番6号  
氏 名 株式会社リコー